

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28 FEB 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月30日

出願番号

Application Number:

特願2002-255664

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-255664 ]

出願人

Applicant(s):

三菱重工業株式会社  
三菱化学株式会社

BEST AVAILABLE COPY

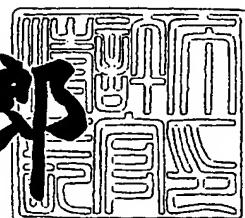
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月25日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3050068

【書類名】 特許願  
【整理番号】 200103939  
【提出日】 平成14年 8月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B01D 71/02  
  
【発明者】  
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内  
【氏名】 清木 義夫  
  
【発明者】  
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内  
【氏名】 小林 一登  
  
【発明者】  
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内  
【氏名】 竹内 善幸  
  
【発明者】  
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内  
【氏名】 大空 弘幸  
  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内  
【氏名】 秋元 慶一  
  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内  
【氏名】 松本 典孝

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0207499

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反応装置及び化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒の存在下又は非存在下において、反応基質より目的化合物及び水を生成すると共に、前記反応基質、前記目的化合物及び前記溶媒の存在下においては溶媒の少なくとも一種、並びに水を含む混合蒸気を発生する反応器と、

無機材料にて構成されると共に、前記反応器から排出された混合蒸気を、前記反応基質、前記目的化合物及び前記溶媒の存在下においては溶媒の少なくとも一種を主成分とする第一蒸気と前記水を主成分とする第二蒸気とに分離する上流側分離膜と、

無機材料にて構成されると共に、前記上流側分離膜から排出された前記第二蒸気を、前記反応基質、前記目的化合物及び前記溶媒の存在下においては溶媒の少なくとも一種を主成分とする第三蒸気と前記水を主成分とする第四蒸気とに分離する下流側分離膜と、

前記第一蒸気及び前記第三蒸気を直接又は凝縮させて前記反応器内に還流させる還流路と、

を備えたことを特徴とする反応装置。

【請求項2】 反応基質より目的化合物及び水を生成すると共に、これら目的化合物、水及び反応基質の混合蒸気を発生する反応器と、

無機材料にて構成されると共に、前記反応器から排出された前記混合蒸気を、前記目的化合物及び前記反応基質を主成分とする第一蒸気と前記水を主成分とする第二蒸気とに分離する上流側分離膜と、

無機材料にて構成されると共に、前記上流側分離膜から排出された前記第二蒸気を、前記目的化合物及び前記反応基質を主成分とする第三蒸気と前記水を主成分とする第四蒸気とに分離する下流側分離膜と、

前記第一蒸気及び前記第三蒸気を前記反応器内に還流させる還流路と、  
を備えたことを特徴とする反応装置。

【請求項3】 前記反応基質がアルコール、前記目的化合物がジアルキルエ

ーテルである請求項2に記載の反応装置。

【請求項4】 前記反応基質がメタノール、前記目的化合物がジメチルエーテルである請求項2に記載の反応装置。

【請求項5】 溶媒存在下、反応基質より目的化合物及び水を生成すると共に、溶媒及び水を含む混合蒸気を発生する反応器と、

無機材料にて構成されると共に、前記反応器から排出された前記混合蒸気を、前記溶媒を主成分とする第一蒸気と前記水を主成分とする第二蒸気とに分離する上流側分離膜と、

無機材料にて構成されると共に、前記上流側分離膜から排出された前記第二蒸気を、前記溶媒を主成分とする第三蒸気と前記水を主成分とする第四蒸気とに分離する下流側分離膜と、

前記第一蒸気及び前記第三蒸気を凝縮させて前記反応器内に還流させる還流路と、

を備えたことを特徴とする反応装置。

【請求項6】 前記溶媒が脂肪族カルボン酸、前記反応基質がアルキル芳香族化合物、前記目的化合物が芳香族カルボン酸である請求項5に記載の反応装置

【請求項7】 前記溶媒が酢酸、前記反応基質がパラキシレン、前記目的化合物がテレフタル酸である請求項5に記載の反応装置。

【請求項8】 前記上流側分離膜及び前記下流側分離膜は、無機多孔体の細孔内に、エトキシ基またはメトキシ基を含むアルコキシランの加水分解により得られたシリカゲルを担持させたものからなることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の反応装置。

【請求項9】 前記上流側分離器及び前記下流側分離器と前記還流路との間には、前記第一蒸気及び前記第三蒸気より前記目的化合物を分離する化合物分離器を具備させることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の反応装置

【請求項10】 前記化合物分離器は、前記第一蒸気及び前記第三蒸気を凝縮する凝縮器と、凝縮された当該第一蒸気及び当該第三蒸気を気液分離する気液

分離器とを備えることを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の反応装置。

【請求項11】 前記反応器下部に滞留する滞留液体反応混合物が排出される排出部を具備させることを特徴とする請求項1又は5ないし8のいずれかに記載の反応装置。

【請求項12】 反応器内で溶媒の存在下又は非存在下において、反応基質より目的化合物及び水を生成すると共に、少なくとも水を含む混合蒸気を発生する反応工程と、

前記混合蒸気を、前記反応基質、前記目的化合物及び前記溶媒の存在下においては前記溶媒の少なくとも一種を主成分とする第一蒸気と前記水を主成分とする第二蒸気とに分離する前段分離工程と、

前記第二蒸気を、前記反応基質、前記目的化合物又は前記溶媒の存在下においては溶媒の少なくとも一種を主成分とする第三蒸気と前記水を主成分とする第四蒸気とに分離する後段分離工程と、

前記第一蒸気及び前記第三蒸気を直接又は凝縮させて前記反応器内に還流する還流工程と、

を備えることを特徴とする化合物の製造方法。

【請求項13】 反応器内で、アルコールよりジアルキルエーテル及び水を生成すると共に、前記アルコール、前記ジアルキルエーテル及び前記水を含む混合蒸気を発生する反応工程と、

前記混合蒸気を、前記アルコール及び前記ジアルキルエーテルを主成分とする第一蒸気と前記水を主成分とする第二蒸気とに分離する前段分離工程と、

前記第二蒸気を、前記アルコール及び前記ジアルキルエーテルを主成分とする第三蒸気と前記水を主成分とする第四蒸気とに分離する後段分離工程と、

前記第一蒸気及び前記第三蒸気を直接又は凝縮させて前記反応器内に還流する還流工程と、

を備えることを特徴とする化合物の製造方法。

【請求項14】 前記アルコールがメタノールであり、前記ジアルキルエーテルがジメチルエーテルである請求項13に記載の化合物の製造方法。

【請求項15】 反応器内で、脂肪族カルボン酸を含む溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化反応を行い、芳香族カルボン酸を生成すると共に、水及び脂肪族カルボン酸を含む混合蒸気を発生する反応工程と、

前記混合蒸気を前記脂肪族カルボン酸を主成分とする第一蒸気と、前記水を主成分とする第二蒸気とに分離する前段分離工程と、

前記第二蒸気を、前記脂肪族カルボン酸を主成分とする第三蒸気と前記水を主成分とする第四蒸気とに分離する後段分離工程と、

前記第一蒸気及び前記第三蒸気を凝縮させ、未凝縮成分を分離すると共に凝縮液を前記反応器内に還流する還流工程と、  
を備えることを特徴とする化合物の製造方法。

【請求項16】 前記脂肪族カルボン酸が酢酸であり、前記アルキル芳香族化合物がパラキシレンであり、前記芳香族カルボン酸がテレフタル酸である請求項15に記載の化合物の製造方法。

【請求項17】 前段分離工程及び後段分離工程を、無機多孔体の細孔内に、エトキシ基またはメトキシ基を含むアルコキシランの加水分解により得られたシリカゲルを担持させた分離膜を用いて行う請求項12ないし16のいずれかに記載の化合物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、化合物の合成に用いられる反応装置及び化合物の製造方法に係り、特に、反応により化合物と水とを生成する反応装置及び化合物の製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、例えばDME（ジメチルエーテル）の合成方法としては、メタノールの脱水反応により、DMEと水とを生成するものが知られている。

この合成方法では、反応の進行に伴い生成水と生成DMEが増加し、反応温度

における平衡組成となった時点で、見かけ上反応が停止する。

同一原料メタノール量当たりのDME生成量を増加させるために、従来技術では、反応器出口ガスを冷却後、気液分離し、気相としてDMEを回収し、液相として生成水及び未反応メタノールを回収している。更に回収した液相を蒸留塔に導入し、蒸留により水とメタノールとに分離し、分離した水を系外へと排出する一方、分離したメタノールを反応器へと循環させていた。

すなわち反応により生成したDMEと水を反応器から積極的に取り除くことで、反応を促進させている。

また例えば、テレフタル酸の合成方法としては、酢酸等の脂肪族カルボン酸の溶媒存在下、パラキシレンを酸化触媒を用いて空気酸化反応してテレフタル酸を生成するものが一般的である。この合成方法では、酸化反応に伴い水が生成されるために、従来技術では、酸化反応器の酸化排ガス、又は酸化排ガスの凝縮液やその他系内で発生する水含有溶媒を蒸留塔に導入して蒸留を行い、酸化生成水を除去することで反応溶媒を回収している。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

ところが、上述したDMEプロセスでは、蒸留により水とメタノールを分離しているため、分離にかかるエネルギー消費量が大きくなってしまうという問題がある。

ここで、例えば特開平10-306063号公報には、反応器中にメタノールを投入し、脱水反応により炭酸エステルと水とを生成するプロセスにおいて、分離膜を用いて反応器中から排出された溶液（反応液）中の水分を分離し、分離した水を系外へと排出する一方、水分が除去された反応液を反応器へと循環させる技術が提案されており、これを上述したDMEの合成プロセスに適用することが考えられる。

しかしながら、上記公報では、ポリビニルアルコール系複合膜やポリホスファゼン膜など有機系材料からなる分離膜を用いているため、炭酸エステルのように反応温度が低い（100℃程度）場合には問題ないものの、DMEのように反応温度が高い（150～400℃程度）場合には分離膜が熱で破壊されてしまい、

水を分離できなくなるという技術的課題がみられた。

尚、このような技術的課題は、上述したDMEの反応装置や合成方法だけではなく、反応物から化合物と水とを生成する反応装置及び化合物の合成方法のうち、高い反応温度を要するものにおいて同様に生じ得るものである。

一方、上述したテレフタル酸プロセスにおいては、水と酢酸の蒸留分離に際して酢酸等の溶媒を水から回収するには希薄酢酸水溶液の比揮発度が小さく水と酢酸は分離が困難なために還流比を高めたり蒸留塔の塔高を高くしたりする必要があり、多大な設備投資やエネルギー消費量を要する問題があった。

#### 【0004】

本発明は、以上の技術的課題を解決するためになされたものであって、その目的は、反応温度が高い場合にも、エネルギー消費量を増加させることなく或いは、蒸留負荷を下げるによりエネルギー消費量を大幅に削減しつつ反応器中の水の濃度を所定値以下にすることのできる反応装置及び化合物の製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本出願人は、先に、特許第2808479号公報に示される無機材料製の分離膜を提案しているが、無機材料からなる分離膜は、有機材料からなる分離膜と比較して耐高温性に優れる半面、分離性能（分離係数）が低く、分離した水の中に反応物や化合物等の成分が多く含まれやすくなる、すなわち、反応物や化合物の回収効率が低下してしまうという問題がある。また前述の無機分離膜は、厚さ数mmのセラミックス基材の上に、厚さ数十 $\mu$ mのシリカゲル膜が塗布されている構造を有しており、分離性能を高くしようとして膜を二重に重ねて使用した場合、薄いシリカゲル膜層が物理的な損傷を受け、分離膜としての機能がかえって低下してしまう事が予想される。

そこで、本発明者は、無機材料からなる分離膜を使用する場合の留意点として、分離膜で分離しきれなかった水以外の成分を回収することが重要であるという知見を得、本発明を案出するに至った。

#### 【0006】

すなわち、本発明の反応装置は、溶媒の存在下又は非存在下において、反応物基質より目的化合物及び水を生成すると共に、これら化合物、水及び反応物の少なくとも水を含む混合蒸気を発生する反応器と、

無機材料にて構成されると共に、前記反応器から排出された混合蒸気を、前記化合物及び反応物反応基質、前記目的化合物又は前記溶媒の少なくとも一種を主成分とする第一蒸気と前記水を主成分とする第二蒸気とに分離する上流側分離膜と、

無機材料にて構成されると共に、前記上流側分離膜から排出された前記第二蒸気を、前記化合物及び反応物反応基質、前記目的化合物又は前記溶媒の少なくとも一種を主成分とする第三蒸気と前記水を主成分とする第四蒸気とに分離する下流側分離膜と、

前記第一蒸気及び前記第三蒸気を直接又は凝縮させて前記反応器内に還流させる還流路と、を備えたことを特徴とするものである。

本発明の反応装置によれば、上流側分離膜及び下流側分離膜として、無機材料にて構成されるものを用いているので、エネルギー消費量を増加させることなく高温の蒸気を分離することができる。また、上流側分離膜で分離することができず、第二蒸気中に残った化合物及び反応物を、下流側分離膜で分離し第三蒸気として回収するようにしたので、無機材料からなる分離膜を用いた場合にも分離性能の低下を防止することができる。そして、上流側分離膜で分離された第一蒸気と下流側分離膜で分離された第三蒸気とを、反応器内に還流させるようにしたので、反応器中の水の濃度を所定値以下にすることができ、反応の促進を図ることができる。

#### 【0007】

本発明の反応装置において、上流側分離膜及び下流側分離膜は、無機多孔体の細孔内に、エトキシ基またはメトキシ基を含むアルコキシランの加水分解により得られたシリカゲルを担持させたものとすることができ、これによれば、上流側分離膜及び下流側分離膜単体の分離性能を向上させることができる。

#### 【0008】

ここで、反応に伴って化合物の大半が蒸気となる場合には、上流側分離器及び

下流側分離器と還流路との間に、第一蒸気及び第三蒸気より化合物を分離する化合物分離器を具備させようすれば、容易に化合物を分離することができる。そして、このような化合物分離器としては、例えば、第一蒸気及び第三蒸気を凝縮する凝縮器と、凝縮された当該第一蒸気及び当該第三蒸気を気液分離する気液分離器とを備えるものとすることができる。

一方、反応に伴って化合物の大半が液体となる場合には、反応器下部に滞留する滞留液体が排出される排出部を具備せらるようすれば、容易に化合物を分離することができる。

#### 【0009】

また、反応器に、反応物の反応を促進する触媒が投入される場合、上流側分離膜は、反応器から排出された混合蒸気を、化合物、反応物及び触媒を主成分とする第一蒸気と水を主成分とする第二蒸気とに分離し、下流側分離膜は、上流側分離膜から排出された第二蒸気を、化合物、反応物及び触媒を主成分とする第三蒸気と、水を主成分とする第四蒸気とに分離することが好ましい。

このような反応装置によれば、反応器中に触媒も還流させることができ、触媒を有効に利用することができる。また、本発明の化合物の製造方法は、反応器内で溶媒の存在下又は非存在下において、反応物基質より目的化合物及び水を生成すると共に、これら化合物、水及び反応物の少なくとも水を含む混合蒸気を発生する反応工程と、混合蒸気を、前記化合物及び反応物反応基質、前記目的化合物又は前記溶媒の少なくとも一種を主成分とする第一蒸気と水を主成分とする第二蒸気とに分離する前段分離工程と、第二蒸気を、前記化合物及び反応物反応基質、前記目的化合物又は前記溶媒の少なくとも一種を主成分とする第三蒸気と水を主成分とする第四蒸気とに分離する後段分離工程と、第一蒸気及び第三蒸気を、直接又は凝縮させて前記反応器内に還流する還流工程とを備えることを特徴とするものである。

#### 【0010】

本発明の具体的な適用形態として、反応器内で、アルコールよりジアルキルエーテル及び水を生成すると共に、前記アルコール、前記ジアルキルエーテル及び前記水を含む混合蒸気を発生する反応工程と、前記混合蒸気を、前記アルコール

及び前記ジアルキルエーテルを主成分とする第一蒸気と前記水を主成分とする第二蒸気とに分離する前段分離工程と、前記第二蒸気を、前記アルコール及び前記ジアルキルエーテルを主成分とする第三蒸気と前記水を主成分とする第四蒸気とに分離する後段分離工程と、前記第一蒸気及び前記第三蒸気を直接又は凝縮させて前記反応器内に還流する還流工程と、を備えることを特徴とする化合物の製造方法を提供する。ここで、前記アルコールをメタノールとし、また、前記ジアルキルエーテルをジメチルエーテルとすることができます。

さらには、反応器内で、脂肪族カルボン酸を含む溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化反応を行い、芳香族カルボン酸を生成すると共に、水及び脂肪族カルボン酸を含む混合蒸気を発生する反応工程と、前記混合蒸気を前記脂肪族カルボン酸を主成分とする第一蒸気と、前記水を主成分とする第二蒸気とに分離する前段分離工程と、前記第二蒸気を、前記脂肪族カルボン酸を主成分とする第三蒸気と前記水を主成分とする第四蒸気とに分離する後段分離工程と、前記第一蒸気及び前記第三蒸気を凝縮させ、未凝縮成分を分離すると共に凝縮液を前記反応器内に還流する還流工程と、を備えることを特徴とする化合物の製造方法を提供する。ここで、前記脂肪族カルボン酸を酢酸とし、前記アルキル芳香族化合物をパラキシレンとし、前記芳香族カルボン酸をテレフタル酸とすることができます。

### 【0011】

#### 【発明の実施の形態】

##### —実施の形態1—

図1は、本発明が適用された反応装置（DME合成装置）の実施の形態1を示している。

本実施の形態において、反応器1は、筒状のタンクからなり、内部には図示しない反応管及びメタノール脱水触媒（例えば特開平9-173848号公報で示されているアルミナ等からなる）が取り付けられている。また、反応器1の上部には、原料を供給する原料供給配管2が取り付けられており、本実施の形態では、メタノール蒸気が供給されるようになっている。一方、反応器1の下部には、反応後の蒸気が排出される反応蒸気排出配管3が取り付けられており、反応によ

り生成したDME及び水と、未反応のメタノールとが蒸気となって排出されるようになっている。

#### 【0012】

そして、反応蒸気排出配管3には、第一分離膜4aを備えた第一分離器4が接続されている。本実施の形態において、第一分離膜4aは、水蒸気を透過し、DME蒸気及びメタノール蒸気を透過しない性質を有している。この第一分離膜4aの詳細については後述する。

#### 【0013】

また、第一分離器4には、第一分離膜4aを透過した第一透過蒸気（水を主成分とする）が導入される第一透過蒸気導入配管5が取り付けられ、この第一透過蒸気導入配管5には、第二分離膜6aを備えた第二分離器6が接続されている。本実施の形態において、第二分離膜6aは、第一分離膜4aと同じもので構成されており、水蒸気を透過し、DME蒸気及びメタノール蒸気を透過しない性質を有している。尚、第一分離器4と第二分離器6との間には、必要に応じて第一透過蒸気を過熱するために図示しない過熱器を取り付けることができる。

一方、第一分離器4には、第一分離膜4aを透過しなかった第一非透過蒸気（DME及びメタノールを主成分とする）が導入される第一非透過蒸気導入配管7も取り付けられている。この第一非透過蒸気導入配管7の途中には、第一非透過蒸気の圧力を調整する調整バルブ8が設けられる。

#### 【0014】

また、第二分離器6には、第二分離膜6aを透過した第二透過蒸気（水を主成分とする）が導入される第二透過蒸気導入配管9が取り付けられている。

一方、第二分離器6には、第二分離膜6aを透過しなかった第二非透過蒸気（DME及びメタノールを主成分とする）が導入される第二非透過蒸気導入配管10が取り付けられている。

#### 【0015】

そして、これら第一非透過蒸気導入配管7及び第二非透過蒸気導入配管10は、DME分離装置11に接続されている。

本実施の形態において、DME分離装置11は、第一非透過蒸気及び第二非透

過蒸気を凝縮する凝縮器12と、凝縮後的第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気を気液分離する気液分離器13とを備えている。この気液分離器13には、気体成分（本実施の形態ではDME）が排出される气体排出配管14及び液体成分（本実施の形態ではメタノール）が排出される液体排出配管15が接続されている。このうち、第一非透過蒸気の气体排出配管14の中には、圧力を調整するバルブ8が設けられ、液体排出配管15は、原料供給配管2に接続されるようになっており、その途中には液相ポンプ16及び過熱器17が設けられている。

#### 【0016】

ここで、第一分離膜4a及び第二分離膜6aについて、図2に示す第一分離膜4aを例に説明する。

本実施の形態において、第一分離膜4aは、厚さ約1mmの多孔質セラミックス基材21と、この多孔質セラミックス基材21の上に形成される厚さ約10μmのシリカゲル膜22とを有している。尚、第一分離膜4aは、平面状、管状等、適宜形状で構成されるものである。

#### 【0017】

第一分離膜4aでは、シリカゲル膜22の-OH基に水(H<sub>2</sub>O)が選択的に吸着され、他成分がシリカゲル膜22の細孔内に進入しようとするのを妨害する。一方、-OH基に吸着された水は細孔内を移動しシリカゲル膜22を抜けていく。このようにして、シリカゲル膜22の-OH基により、蒸気中の水が選択的に分離・除去される。

#### 【0018】

次に、本実施の形態に係る反応装置の合成プロセスについて説明する。

まず、反応器1内に、原料供給配管2よりメタノール蒸気が供給される。すると、メタノール脱水触媒の作用によりメタノールからDMEと水とを生成する反応が生じ、反応蒸気排出配管3より、生成されたDME蒸気及び水蒸気と未反応のメタノール蒸気が排出される。

#### 【0019】

そして、反応器1から排出された混合蒸気は、反応蒸気排出配管3を介して第一分離器4に供給され、第一分離膜4aにより水を主成分とする第一透過蒸気と

、DME及びメタノールを主成分とする第一非透過蒸気とに分離される。

ここで、本実施の形態では、第一透過蒸気中に所定量（5モル%程度）のDME及びメタノールも含まれてしまうことになる。

#### 【0020】

これらのうち、第一透過蒸気は、第一透過蒸気導入配管5を介して第二分離器6に供給され、第二分離膜6aにより水を主成分とする第二透過蒸気とDME及びメタノールを主成分とする第二非透過蒸気とに再分離される。すると、第一透過蒸気中に残っていたDME及びメタノールの殆どが分離されて第二非透過蒸気となるため、第二透過蒸気中の水の濃度は極めて高いものとなる。そして、第二透過蒸気は、第二透過蒸気導入配管9を介して排出され、水蒸気として回収される。尚、第二透過蒸気導入配管9の途中に凝縮器を設け、水として回収することも可能である。

#### 【0021】

また、DME及びメタノールを主成分とする第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気は、それぞれ第一非透過蒸気導入配管7及び第二非透過蒸気導入配管10を介してDME分離装置11に供給される。ここで、気体排出配管14に調整バルブ8を設けているのは、第一分離膜4aを透過していない第一非透過蒸気と、第一分離膜4aを透過した第二非透過蒸気との間の圧力差を調整し、第一透過蒸気が第二非透過蒸気導入配管10側に逆流するのを抑止するためである。

#### 【0022】

そして、DME分離装置11では、供給された第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気が、凝縮器12で凝縮される。ここで殆どのDMEが気相として残存し、殆どのメタノールが液化される。そして、気液分離器13で、気体成分すなわちDMEは気体排出配管14より排出され回収される。一方、液体成分すなわち未反応のメタノールは液体排出配管15より排出され、液相ポンプ16で加圧された後、過熱器17で過熱・気化されて原料供給配管2を介して反応器1内へと戻され、再度原料として使用される。

#### 【0023】

本実施の形態では、第一分離膜4a及び第二分離膜6aに、非常に高温の蒸気

が供給されることになるが、これら第一分離膜4 a 及び第二分離膜6 a として無機材料系のものを用いているため、膜が蒸気の熱により破壊されるという事態は生じない。また、膜分離を行っているため、エネルギー消費量が増加することもない。そして、反応器1から排出される蒸気を分離しメタノールとして反応器1に還流させてるので、反応器1中の水の濃度を低下させることができ、連続的にDMEの合成を行うことができる。

尚、本実施の形態では、第一分離膜4 a 及び第二分離膜6 a として、水を透過する性質を有するものを用いていたが、これに限られるものではなく、水を透過せず、メタノール、DMEを透過する性質のものを用いてもよい。

#### 【0024】

##### 一実施の形態2—

図3は、本発明が適用された反応装置（テレフタル酸合成装置）の実施の形態2を示している。

本実施の形態において、反応器3 1には、パラキシレンの酸化触媒（例えばコバルト化合物等）が充填されている。また反応器3 1には原料を供給する原料供給配管3 2が取り付けられており、本実施の形態では、原料パラキシレン液及び溶媒としての、酢酸溶媒及び酸化触媒が供給されるようになっている。一方、反応器3 1の上部には、反応に伴って発生した蒸気が排出される反応蒸気排出配管3 3が取り付けられている。また、反応器3 1内には、酸化剤としての空気が酸化剤供給管5 1を通して、供給されるようになっている。

#### 【0025】

そして、反応蒸気排出配管3 3には、第一分離膜3 4 aを備えた第一分離器3 4が接続されている。この第一分離膜3 4 aは、実施の形態1で説明した第一分離膜4 aと同じものであり、水蒸気を透過し、テレフタル酸蒸気、パラキシレン蒸気及び酢酸蒸気及びその他有機成分蒸気を透過しない性質を有している。

なお、反応器3 1内の圧力は1～2 MPa、温度は約150～200°C程度であり、反応蒸気排出配管3 3から第一分離膜3 4 aに供給される蒸気には未反応酸素、酸化剤空気の未反応酸素と窒素及び生成二酸化炭素、一酸化炭素供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分に加えて、水蒸気、テレフタル酸蒸気、パ

ラキシレン蒸気及び酢酸蒸気及びその他有機成分蒸気が含まれる。

#### 【0026】

また、第一分離器34には、第一分離膜34aを透過した第一透過蒸気（水を主成分とする）が導入される第一透過蒸気導入配管35が取り付けられ、この第一透過蒸気導入配管35には、第二分離膜36aを備えた第二分離器36が接続されている。この第二分離膜36aは、第一分離膜34aと同じもので構成されている。尚、第一分離器34と第二分離器36との間には、必要に応じて第一透過蒸気を過熱するために図示しない過熱器を取り付けることができる。

一方、第一分離器34には、第一分離膜34aを透過しなかった第一非透過蒸気（テレフタル酸、パラキシレン及び酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由來のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする）が導入される第一非透過蒸気導入配管37も取り付けられている。この第一非透過蒸気導入配管37の途中には、凝縮器38及び圧力調整バルブ39が設けられる。

#### 【0027】

また、第二分離器36には、第二分離膜36aを透過した第二透過蒸気（水を主成分とする）が導入される第二透過蒸気導入配管40が取り付けられ、この第二透過蒸気導入配管40の途中には、凝縮器41及び液相ポンプ42が設けられている。

一方、第二分離器36には、第二分離膜36aを透過しなかった第二非透過蒸気（テレフタル酸、パラキシレン及び酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由來のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする）が導入される第二非透過蒸気導入配管43も取り付けられている。この第一非透過蒸気導入配管43の途中には、凝縮器44及び圧力調整バルブ45が設けられる。

#### 【0028】

そして、これら第一非透過蒸気導入配管37及び第二非透過蒸気導入配管43は、気液分離器461、462にそれぞれ接続されている。この気液分離器461、462には、気体成分（本実施の形態では例えば酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等）が排出される気体排出配管47及び液体成分（本実施の形態ではテレフタル酸、パラキシレン及び酢酸溶媒及びその他有機成分）が排出される液

体排出配管48が接続されている。尚、液体排出配管48は、原料供給配管32に接続反応器31に還流されるようになっており、必要に応じてその途中には液相ポンプ49が設けられている。

また、反応器31の下部には、反応器131内に液体として存在するテレフタル酸の酢酸スラリーを排出する製品排出配管50が取り付けられている。

#### 【0029】

次に、本実施の形態に係る反応装置の合成プロセスについて説明する。

まず、反応器31内に原料供給配管32よりパラキシレン液が溶媒酢酸と共に供給され、酸化剤供給管51より酸化剤の空気が供給される。反応器31内では、触媒の作用により、パラキシレンの酸化でテレフタル酸と水とを生成し、反応蒸気排出配管33より、生成されたテレフタル酸及び水と、未反応のパラキシレンと、溶媒である酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分との混合蒸気（約150℃～200℃）が排出される。

#### 【0030】

そして、反応器31から排出された混合蒸気は、反応蒸気排出配管33を介して第一分離器34に導入され、第一分離膜34aにより水を主成分とする第一透過蒸気と、テレフタル酸、パラキシレン及び酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分離される。

ここで、本実施の形態では、実施の形態1と同様に、第一分離膜34aの分離性能により、第一透過蒸気中に所定量ある程度のテレフタル酸、パラキシレン及び酢酸溶媒、その他有機性成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分も含まれてしまうことになる。

#### 【0031】

これらのうち、第一透過蒸気は、第一透過蒸気導入配管35を介して第二分離器36に導入され、第二分離膜36aにより水を主成分とする第二透過蒸気とテレフタル酸、パラキシレン及び酢酸溶媒、その他有機性成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする第二非透過蒸気とに再分離される。すると、第一透過蒸気中に残っていたテレフタル酸、パラキシレン及び酢酸溶媒

、その他有機性成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分の殆どが分離されて第二非透過蒸気となるため、第二透過蒸気中の水の純度は極めて高いものとなる。そして、第二透過蒸気は、第二透過蒸気導入配管40に導入され、凝縮器41で液化された後、液相ポンプ42で送液され水として回収される。

### 【0032】

また、テレフタル酸、パラキシレン及び酢酸溶媒、その他有機性成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気は、それぞれ第一非透過蒸気導入配管37及び第二非透過蒸気導入配管43を介して凝縮器38、44で凝縮された後、気液分離器461、462に送り込まれる。尚、この間、第一非透過蒸気は凝縮器38により、第二非透過蒸気は凝縮器44により、凝縮される。そして、気液分離器461、462では、第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気中に混入していたガス成分（供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする）が気体排出配管47より排出される。一方、液体成分（テレフタル酸、パラキシレン及び酢酸溶媒、その他有機性成分からなるを主成分とする）は液体排出配管48より排出され、必要に応じて液相ポンプ49で加圧された後、原料供給配管32を介して反応器31内へと戻還流される。ここで、パラキシレンは再度原料として使用され、酢酸は再度溶媒として使用される。一方、反応器31において酸化により生成されたテレフタル酸は、原料供給配管32を介して還流したものと共に、酢酸スラリーとして製品排出配管50より排出され回収される、必要に応じて精製処理された後に高純度テレフタル酸が得られる。

### 【0033】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の反応装置及び化合物の製造方法によれば、反応温度が高い場合にも、エネルギー消費量を増加させることなく或いは、蒸留負荷を下げることによりエネルギー消費量を大幅に削減しつつ反応器中の水の濃度を所定値以下にすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明が適用された反応装置（DME合成装置）の実施の形態1

を示す説明図である。

【図2】 第一分離膜の断面図である。

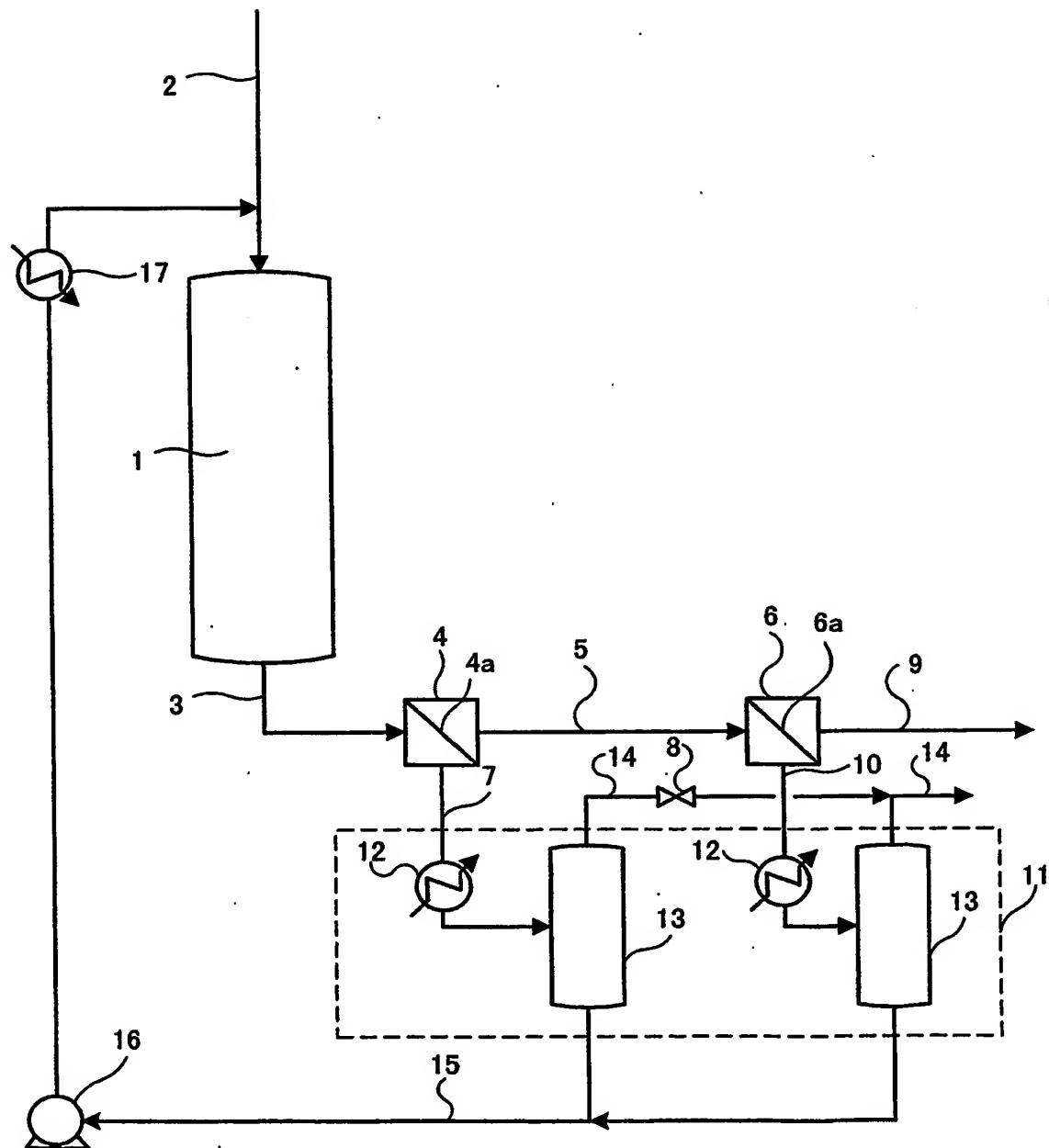
【図3】 本発明が適用された反応装置（テレフタル酸合成装置）の実施の形態2を示す説明図である。

【符号の説明】

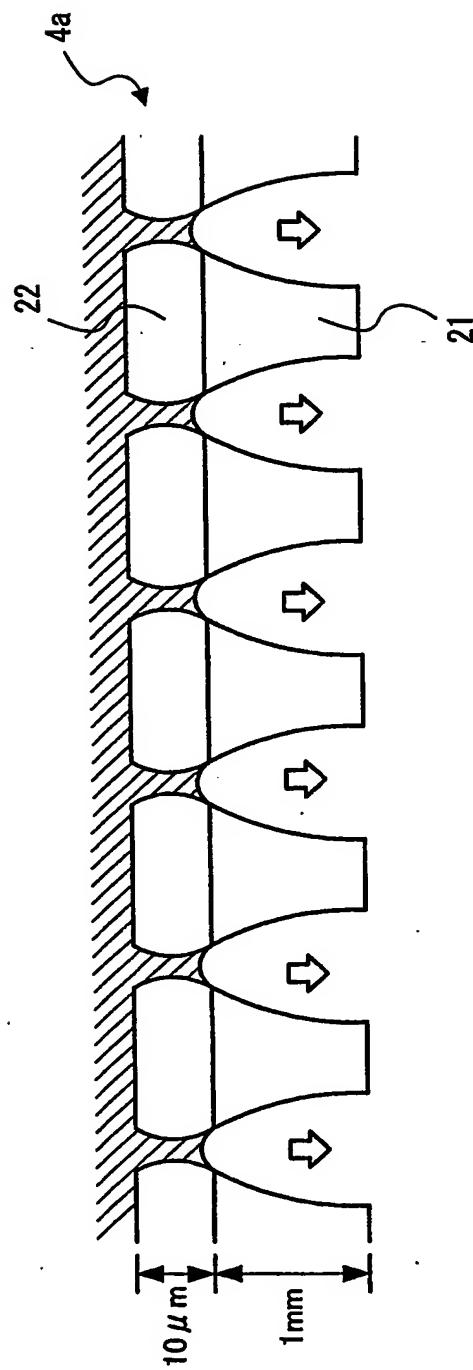
1 … 反応器、 4 … 第一分離器、 4 a … 第一分離膜、 6 … 第二分離器、 6 a … 第二分離膜、 11 … DME 分離装置、 12 … 凝縮器、 13 … 気液分離器、 15 … 液体排出配管、 21 … 多孔質セラミックス基材、 22 … シリカゲル膜

【書類名】 図面

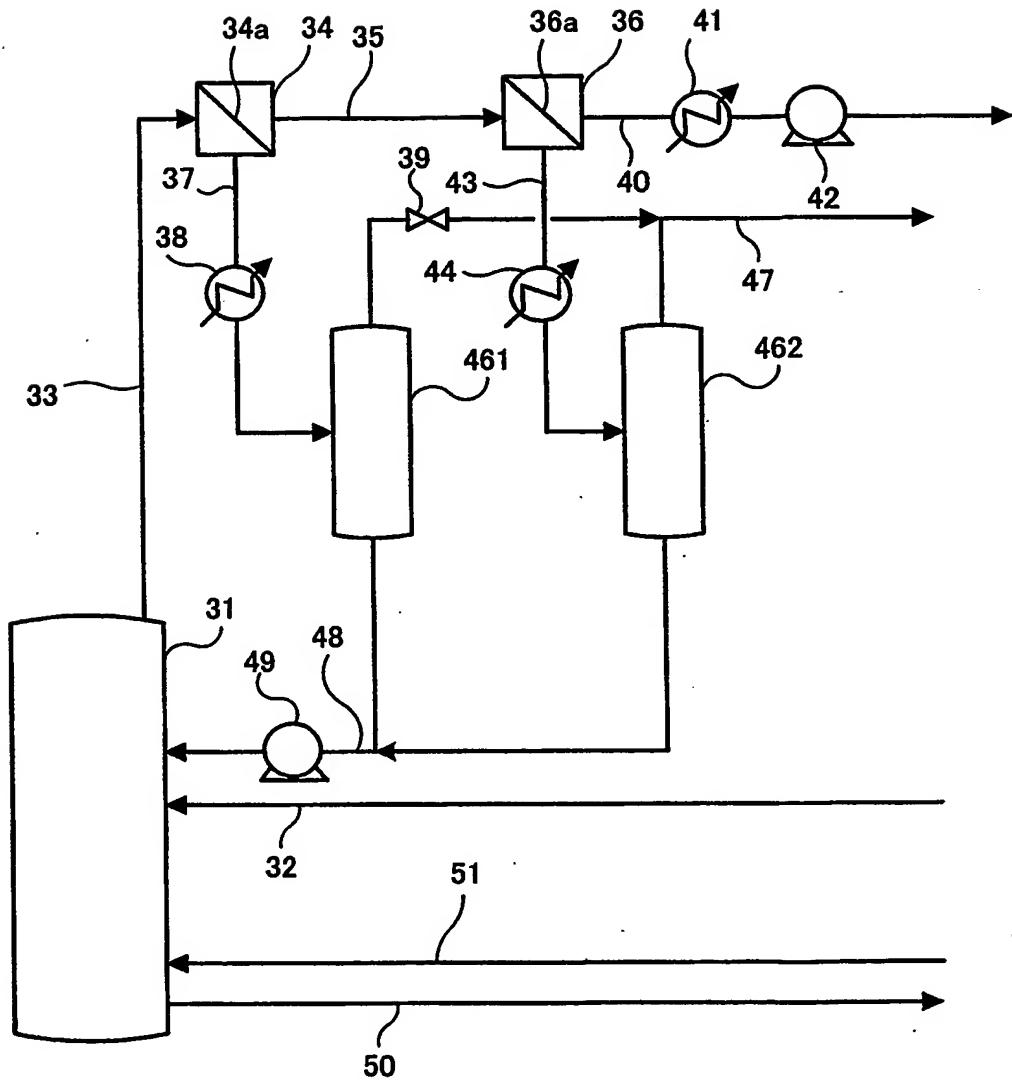
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反応温度が高い場合にも、エネルギー消費量を増加させることなく、反応器中の水の濃度を所定値以下にする。

【解決手段】 反応器1から排出された混合蒸気を、第一分離器4の第一分離膜4aにより水を主成分とする第一透過蒸気と、DME及びメタノールを主成分とする第一非透過蒸気とに分離する。得られた第一透過蒸気を、第二分離器6の第二分離膜6aにより水を主成分とする第二透過蒸気と、DME及びメタノールを主成分とする第二非透過蒸気とに分離し、第二透過蒸気より水を回収する。一方、第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気をDME分離装置11に導入して気液分離し、得られたDMEを回収する一方、得られたメタノールを反応器1に還流させる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000006208]

1. 変更年月日 1990年 8月 10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

氏 名 三菱重工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 5月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区港南二丁目16番5号

氏 名 三菱重工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏 名 三菱化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**